

PROSES PEMBUATAN BIODIESEL DARI DEDAK DAN METANOL DENGAN ESTERIFIKASI IN SITU

Wulandari Dharsono (L2C006111) dan Y. Saptiana Oktari (L2C006112)

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jln. Prof. Sudharto, Tembalang Semarang 50239, Telp/Fax (024)7460058
Pembimbing: Aprilina Purbasari, ST, MT.

Abstrak

Kandungan asam lemak bebas (*Free Fatty Acid (FFA)*) yang tinggi menyebabkan minyak dedak padi dapat dikonversi menjadi *Fatty Acid Methyl Ester (biodiesel)* dengan esterifikasi. Tujuan dari penelitian ini adalah memanfaatkan dedak sebagai bahan baku pembuatan biodiesel dengan proses esterifikasi in situ serta mempelajari pengaruh jumlah solvent (metanol) dan waktu operasi dalam pembuatannya. Kandungan asam lemak bebas dalam dedak padi dapat meningkat cepat karena adanya enzim lipase aktif dalam dedak padi setelah proses penggilingan. Metode yang digunakan untuk pembuatan biodiesel pada penelitian ini adalah proses esterifikasi in situ. Di dalam proses ini, dedak dicampur dengan metanol dan katalis asam (H_2SO_4) di mana metanol berfungsi sebagai solvent sekaligus reaktan. Pada proses ini asam lemak bebas dapat terekstrak dari dedak dan selanjutnya bereaksi dengan metanol membentuk metyl ester (biodiesel). Variabel tetap yang digunakan adalah berat dedak 50 gram, kecepatan pengadukan dengan skala 4, jumlah katalis H_2SO_4 1% volume. Variabel berubahnya pada proses esterifikasi in situ adalah jumlah methanol 150, 200, 250 ml dan waktu reaksi 1;2;3;4 jam. Proses esterifikasi in situ dedak padi mampu menghasilkan biodiesel, dengan waktu operasi optimum adalah 60 menit dan penambahan jumlah methanol sebesar 200 ml menghasilkan konversi paling tinggi

Kata kunci : dedak padi ; asam lemak bebas; biodiesel; esterifikasi in situ

Abstract

High free fatty acid in the rice bran oil can be converted into *Fatty Acid Methyl Ester (biodiesel)* by esterification. The objectives of this study is to investigate the production of biodiesel from rice bran by in situ esterification method and determine the effects of time and amount of methanol on in situ esterification. The rapid increase of free fatty acid in the bran after milling is caused by the activity of lipase enzyme. The production of biodiesel in this research is carried out by in situ esterification. The in situ esterification was done by mixing rice bran with methanol and sulfuric acid where methanol acts as an extraction solvent for oil components and also a reagents to esterify this components. In this process, the free fatty acid content will be extracted from the bran then reacts with methanol and yielding methyl ester (biodiesel). The constant variable are 50 grams rice bran, rate of mixer with 4 scale and the quantity of H_2SO_4 1 % volume. The manipulated variable in situ esterification step are methanol volume, 150, 200, 250 ml and reaction time 1;2;3;4 hours. In situ esterification of rice bran can produce biodiesel, with optimum reaction time is 60 minutes and the highest conversion was reached when the amount of methanol is 200 ml.

Key Word : rice bran; free fatty acid; biodiesel; in situ esterification

1. Pendahuluan

Dewasa ini kita dihadapkan pada kenyataan bahwa Indonesia telah menjadi negara pengimpor minyak bumi mentah dan bahan bakar minyak. Upaya untuk menangani masalah krisis energi ini perlu mendapat perhatian secara serius untuk mengantisipasi berbagai masalah sosial ekonomi yang akan ditimbulkan. Selain itu, sebagai sumber daya tak terbarukan, suatu saat nanti dapat dipastikan minyak bumi akan habis apalagi bahan bakar minyak juga memberikan dampak buruk bagi lingkungan berupa emisi gas buang yang mencemari lingkungan (Smith, 2005). Oleh sebab itu perlu dikembangkan bahan bakar pengganti yang bersifat terbarukan, lebih ramah lingkungan dan harganya terjangkau oleh masyarakat. Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif yang menjanjikan yang dapat diperoleh dari minyak tumbuhan, lemak binatang atau minyak bekas melalui transesterifikasi dengan alkohol

(Szybist, 2004). Biodiesel memberikan sedikit polusi dibandingkan bahan bakar petroleum dan dapat digunakan tanpa modifikasi ulang mesin diesel (Bismo et al., 2005).

Dedak merupakan produk samping penggilingan gabah menjadi beras (Cale et al., 1999; Goffman et al., 2003; Ma F et al., 1998). Dedak mengandung 17%-23% lemak yang dapat dimanfaatkan sebagai minyak pangan. Di dalam dedak juga terdapat beberapa mineral antara lain : kalsium (0.13%), phosphorus (2.39%), potassium (0.14%), sodium (0.24%), magnesium (0.14%) dan silika (4.07%). Selain itu terdapat pula besi (224 p.p.m.), aluminium, tembaga, mangan, timah dan klorida (SBP Board of Consultants and Engineers 1998).

Minyak dedak padi merupakan salah satu jenis minyak berkandungan gizi tinggi karena adanya kandungan asam lemak, komponen-komponen aktif biologis, dan komponen-komponen antioksi seperti : *oryzanol*, *tocopherol*, *tocotrienol*, *phytosterol*, *polyphenol* dan *squalene* (Goffman et al., 2003; Hu et al., 1996; Özgül dan Türkay, 1993; Putrawan, 2006).

Kandungan asam lemak bebas 4% - 8% berat pada minyak dedak padi tetap diperoleh walaupun dilakukan ekstraksi dedak padi sesegera mungkin. Peningkatan asam lemak bebas secara cepat terjadi karena adanya enzim lipase aktif dalam dedak padi setelah proses penggilingan. Minyak dedak padi sulit dimurnikan karena tingginya kandungan asam lemak bebas dan senyawa-senyawa tak tersaponifikasikan. Lipase dalam dedak padi mengakibatkan kandungan asam lemak bebas minyak dedak padi lebih tinggi dari minyak lain sehingga tidak dapat digunakan sebagai *edible oil*.

Tabel 1. Karakteristik Minyak Dedak Padi

Karakteristik	<i>Rentang nilai</i>
<i>Specific gravity pada 20 °/ 30 °C</i>	0,916-0,921
<i>Refractive index pada 25 °C</i>	1,47-1,473
<i>Bilangan iodine</i>	99-108
<i>Bilangan penyabunan</i>	181-189
<i>Material tak tersabunkan (%)</i>	3-5
<i>Titer (°C)</i>	24-25
<i>Asam lemak bebas (%)</i>	3-60

SBP Board of Consultants and Engineers 1998

Minyak dedak terdiri dari 15-20% asam jenuh dengan komponen terbanyak berupa palmitic dan asam lemak tak jenuh yang terdiri dari :

Tabel 2 .Komposisi Asam Lemak dalam Minyak Dedak

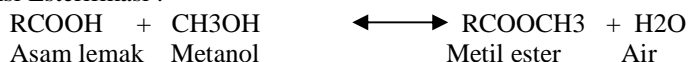
Jenis Asam Lemak	<i>Konsentrasi (% b)</i>
<i>Asam Miristat (C14:0)</i>	0,1
<i>Asam Palmitat (C16:0)</i>	12-18
<i>Asam Stearat (C18:0)</i>	1-3
<i>Asam Oleat (C18:1)</i>	40-50
<i>Asam Linoleat (C18:2)</i>	29-42
<i>Asam Linolenat (C18:3)</i>	1
<i>Asam Palmitoleat (C20:0)</i>	0,2-0,4

SBP Board of Consultants and Engineers 1998

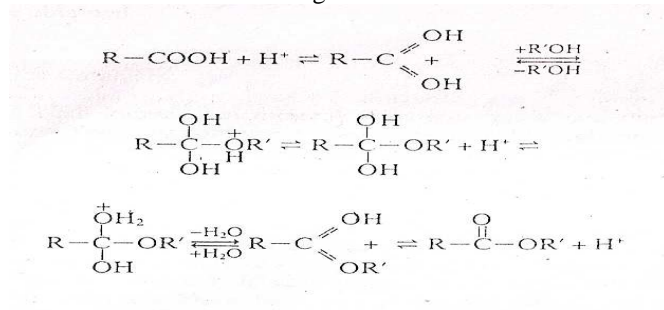
Esterifikasi in situ adalah reaksi di mana bahan yang mengandung asam lemak bebas direaksikan dengan alkohol membentuk ester dan air. Esterifikasi in situ hanya dapat dilakukan jika umpan yang direaksikan dengan alkohol mengandung asam lemak bebas tinggi. Selain itu, tidak diperlukan adanya tahap ekstraksi dalam proses ini karena pada esterifikasi in situ, alkohol berfungsi sebagai solven pengekstrak sekaligus sebagai reaktan. Keunggulan dari proses ini adalah dengan memasukkan seluruh bagian biji ke dalam proses esterifikasi, kandungan asam lemak dalam biji turut berperan dalam overall yield pembentukan ester. Lemak yang teresterifikasi memiliki viskositas dan kelarutan yang berbeda dari komponen trygliceridenya, sehingga dapat dengan mudah dipisahkan dari residu padat , dan alkohol bertindak sebagai solven pengekstrak komponen minyak, sekaligus reagen untuk mengesterifikasi komponen. Dengan tidak diperlukannya tahap ekstraksi, ongkos produksi dapat ditekan seminimal mungkin dan didapatkan produk dengan kelayakan ekonomi lebih baik.

Esterifikasi in situ dapat dilaksanakan dengan menggunakan katalis padat (heterogen) atau katalis cair (homogen). Pada penelitian ini, digunakan katalis cair berupa asam sulfat (H₂SO₄)

Reaksi Esterifikasi :



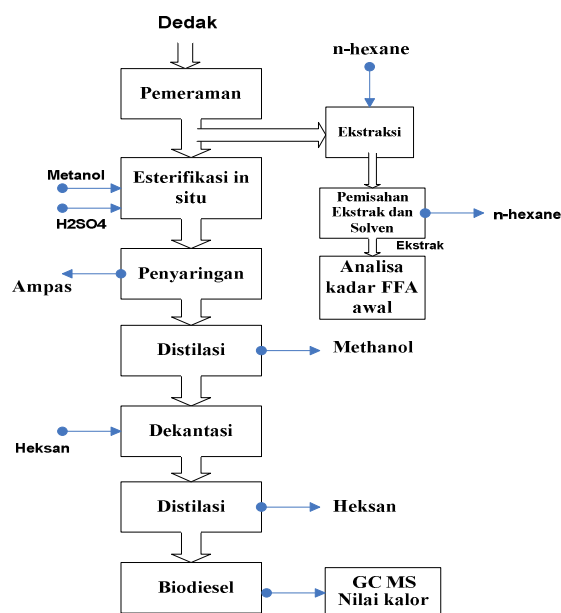
Mekanisme reaksi esterifikasi dengan katalis asam adalah :



Faktor-faktor yang berpengaruh pada reaksi esterifikasi adalah waktu reaksi, pengadukan, katalisator, suhu reaksi

Tujuan penelitian ini adalah memanfaatkan dedak sebagai bahan baku pembuatan biodiesel dengan proses esterifikasi in situ, mempelajari pengaruh jumlah solvent (metanol) yang digunakan pada proses esterifikasi dalam pembuatan biodiesel, dan mempelajari pengaruh waktu operasi pada proses esterifikasi dalam pembuatan biodiesel.

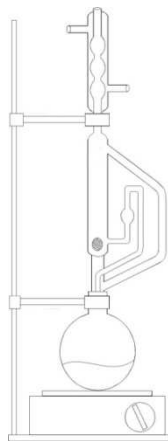
2. Bahan Dan Metode Penelitian



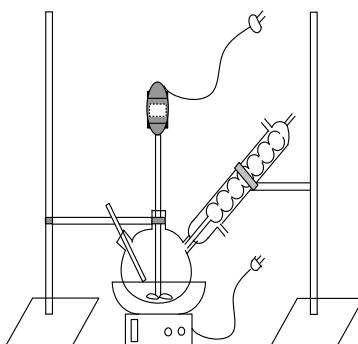
Gambar 1. Skema Pelaksanaan Penelitian

Pada pembuatan biodiesel dari dedak dan metanol dengan proses esterifikasi in situ ini, dedak diekstraksi terlebih dahulu dengan menggunakan n-hexane untuk mengetahui kandungan asam lemak bebas (sebagai pembanding) dari minyak dedak yang diperoleh. Ekstraksi dilakukan pada suhu 60-65°C selama 6 jam. Kemudian dilakukan langkah percobaan esterifikasi in situ, yaitu dengan memasukkan dedak, metanol, dan katalis H₂SO₄ ke dalam labu leher tiga, lalu diaduk dan dipanaskan sampai suhu reaksi. Sampel diambil tiap selang waktu 15 menit selama waktu reaksi untuk analisa kadar FFA. Setelah waktu operasi tertentu reaksi dihentikan, campuran disaring dan diambil filtratnya. Campuran metanol dan metil ester kemudian dipisahkan dengan distilasi. Selanjutnya distilat dilarutkan dalam hexane dengan perbandingan volume 1:3 sehingga terbentuk 2 fase dan kemudian didekantasi untuk diambil lapisan atasnya. Lapisan atas yang merupakan campuran hexane dan metil ester didistilasi kemudian metil ester yang diperoleh dianalisa densitas, GC/GC MS dan nilai kalor. Variabel tetap yang digunakan untuk

ekstraksi minyak dedak adalah solven yaitu n-hexane, waktu 6 jam dan suhu 60-65°C sedangkan untuk langkah percobaan esterifikasi variabel tetapnya berat dedak 50gram, kecepatan pengadukan skala 4, jumlah katalis H_2SO_4 1% V dan variabel berubahnya adalah jumlah metanol 150, 200 dan 250 ml, lama esterifikasi 1, 2, 3 dan 4 jam serta waktu pengambilan sampel setiap 15 menit. Respon yang diamati adalah : kebutuhan titran NaOH, pengukuran densitas, analisa GC/GC MS dan analisa nilai kalor. Rangkaian alat percobaan dapat dilihat pada gambar 2 dan 3.



Gambar 2. Sokhlet untuk proses ekstraksi



Gambar 3. Rangkaian alat untuk proses esterifikasi

3. Hasil Dan Pembahasan

1 Proses Esterifikasi In Situ

Dari analisa Gas Kromatografi yang kami lakukan, proses esterifikasi in situ sebagai upaya untuk memanfaatkan dedak padi sebagai bahan baku pembuatan biodiesel dapat menghasilkan metil ester. Komponen terbesar metil ester biodiesel kami didominasi metil linoleat.

Di bawah ini merupakan tabel komponen metil ester dari biodiesel kami berdasarkan analisa GC MS.

Tabel 3. Komponen Metil Ester pada Biodiesel Berdasarkan Analisa GC MS

Komponen	Jumlah (%berat)
Metil Palmitat	15,49
Metil Linoleat	45,44
Metil Oleat	32,78

Dari analisa kalorimetri, didapatkan nilai kalor biodiesel sebesar 43,88 MJ/kg. Nilai kalor yang kami dapatkan lebih tinggi daripada biodiesel yang berasal dari crude palm oil, minyak jarak jatropha maupun solar.

Tabel 4. Sifat Fisik Biodiesel

No.	Parameter	Value		
		Palm Biodiesel	Jatropha Biodiesel	Solar
1.	Density, g/ml (15°)	0.868	0.879	0.83
2.	Kinematik Viscosity (Cst) (40°C)	5.3	4.84	5.2
3.	Cloud Point (°C)	16	5	18
4.	Flash Point (°C)	174	191	70
5.	Calorific Value, LHV (MJ/kg)	37-38	37-38	41
6.	Sulfur content (%-w)	< 50 ppm	< 50 ppm	Max 0.5
7.	Cetane Number	62	51	42
8.	Bilangan Penyabunan (mg KOH/g)	209.7	198	NA
9.	Iodine Value (mg I ₂ /g)	45-62	95-107	NA

(Mardiah, 2005)

Berdasarkan analisa densitas yang kami lakukan, densitas larutan yang dihasilkan adalah 0,8 g/ml. Densitas ini lebih rendah dari literatur. Hal ini disebabkan oleh pemurnian yang kurang maksimal, sehingga masih ada heksan yang terkandung dalam biodiesel. Dari perhitungan densitas kami, masih terdapat 29% heksan yang tidak dapat terpisah dari biodiesel, keberadaan heksan ini tidak dapat kami hilangkan dengan penyulingan biasa, dan diperlukan treatment lebih lanjut untuk menghilangkan keberadaan heksan ini.

2. Pengaruh Jumlah Metanol dan Waktu Reaksi yang Digunakan terhadap Konversi

Data hasil percobaan yang kami lakukan berupa data konversi pada masing – masing variabel disajikan pada tabel 5 berikut.

Tabel 5 .Data Hasil Percobaan

Waktu (menit)	Jumlah Solven		
	150 ml	200 ml	250 ml
60	50%	82,54%	83,43%
120	50%	12,08%	27,79%
180	42%	89,6%	37,08%
240	69,58%	48,49%	56,71%

Dari uji statistika yang kami lakukan, dapat diambil kesimpulan bahwa tidak terdapat interaksi antara jumlah solven dan waktu interaksi yang digunakan sehingga variabel masing-masing independen satu dengan yang lain.

Tabel 6 .Data Hasil Pengaruh Jumlah Solven terhadap Konversi

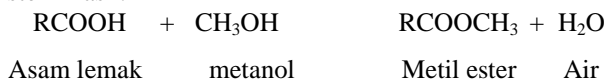
Waktu (menit)	Jumlah Solven		
	150 ml	200 ml	250 ml
60	50%	82,54%	83,43%
120	50%	12,08%	27,79%
180	42%	89,6%	37,08%
240	69,58%	48,49%	56,71%
Rata-rata	52,90%	58,18%	51,25%

Dari tabel 6 menunjukkan bahwa konversi tertinggi didapatkan pada jumlah solven 200 ml. Pada penambahan solven 150, 200 ml menunjukkan semakin tinggi jumlah solven akan diperoleh konversi yang semakin besar untuk suhu yang sama. Hal ini dikarenakan pemakaian salah satu reaktan yang berlebih akan memperbesar kemungkinan tumbukan antara molekul zat yang bereaksi sehingga kecepatan reaksinya bertambah besar.

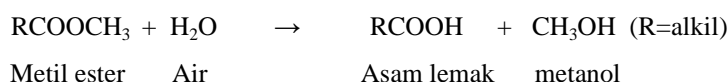
Pada penambahan solven sebesar 200 ml adalah penambahan solven yang optimum, sehingga untuk penambahan solvent sebesar 250 ml, konversi yang dihasilkan menurun karena metanol yang digunakan adalah

metanol teknis. Metanol tersebut masih mengandung air, di mana keberadaan air ini akan menyebabkan reaksi bergeser ke arah kiri. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi reversible yang menghasilkan produk samping berupa air (Mc Ketta, 1978).

Reaksi Esterifikasi :



Selain air yang terkandung di dalam metanol, keberadaan air dari hasil reaksi juga akan menghambat reaksi, karena air yang berada di dalam reaktor akan menghidrolisis metil ester yang dihasilkan sesuai dengan reaksi sebagai berikut



3. Pengaruh Jumlah Solvent Terhadap Konversi

Data hasil pengaruh waktu terhadap konversi dalam proses esterifikasi disajikan pada tabel 7 berikut ini.

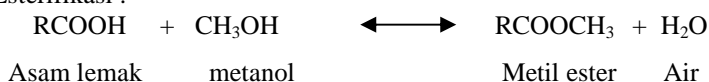
Tabel 7 .Data Hasil Pengaruh Waktu Terhadap Konversi

Waktu (menit)	Jumlah Solven			Rata-rata
	150 ml	200 ml	250 ml	
60	50%	82,54%	83,43%	71,99%
120	50%	12,08%	27,79%	29,96%
180	42%	89,6%	37,08%	56,23%
240	69,58%	48,49%	56,71%	58,26%

Dari tabel di atas dapat diketahui bahwa semakin lama waktu reaksi konversi semakin menurun dan relatif konstan pada menit ke 180. Hal ini dikarenakan semakin lama waktu reaksi maka kemungkinan terjadinya hidrolisis ester amatlah besar.

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi reversible yang menghasilkan produk samping berupa air.

Reaksi Esterifikasi :



Reaksi ini dilakukan secara batch, keberadaan air akan menyebabkan reaksi bergeser ke arah kiri sehingga metil ester akan terhidrolisis. Selain itu, jika kesetimbangan reaksi sudah tercapai maka dengan bertambahnya waktu reaksi tidak akan menguntungkan karena tidak memperbesar hasil.

Dari data-data yang kami dapatkan, kondisi optimum untuk esterifikasi in situ adalah pada jumlah solven 200 ml dan waktu reaksi 1 jam. Hal ini sesuai dengan analisa GC yang kami lakukan, variabel lima dengan jumlah solven 200 ml dan waktu reaksi 1 jam merupakan hasil yang terbaik karena memiliki waktu retensi yang paling lama di dalam kolom serta puncak-puncak yang mudah teridentifikasi.

4. Kesimpulan

Dapat disimpulkan bahwa proses esterifikasi in situ dapat menghasilkan biodiesel, waktu operasi optimum adalah 60 menit dan penambahan jumlah metanol sebesar 200 ml menghasilkan konversi paling tinggi.

Ucapan terima kasih

Terima kasih disampaikan kepada Ibu Aprilina Purbasari, ST.MT. atas bimbingannya selama ini.

Daftar Pustaka

- Bismo, S., Linda, Sofia ,L.B., (2005), “Sintesis Biodiesel dengan Teknik Ozonasi: Investigasi Produk Ozonida Etil Ester Minyak Kelapa dan Minyak Kedelai”, *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*.
- Goffman ,F.D., Pinson, S. dan Bergman ,C., (2003),” Genetic Diversity for Lipid Content and Fatty Acid Profile in Rice Bran”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, hal. 485-490.
- Hu ,W., Wells ,J.H., Shin ,T.S., Godber ,J.S., (1996),”Comparison of Isopropanol and Hexane for Extraction of Vitamin E and Oryzanols from Stabilized Rice Bran”, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 73 (12), hal.1653-1656.
- Kale ,V., Katikaneni ,S.P.R., Cheryan ,M., (1999),”Deacidifying Rice Bran Oil by Solvent Extraction and Membrane Technology”, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 76, hal. 723–727.
- Ketta, Mc.,J.J.,(1988), “*Encyclopedia of Chemical Processing and Design*”, Vol.1, Marcell Dekker ,New York.
- Ma ,F. dan Hanna ,M.A. (1999),” Biodiesel Production : A Review, Journal Series 12109”, Agricultural Research Division Institute of Agriculture and Natural Resources University of Nebraska-Lincoln.
- Mardiah, Widodo ,A., Trisningwati Efi, Purijatmiko Aries, (2006),” Pengaruh Asam Lemak dan Konsentrasi Katalis Asam terhadap Karakteristik dan Konversi Biodiesel pada Transesterifikasi Minyak Mentah Dedak Padi”, Jurusan Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember ,Surabaya.
- Özgul ,S., Türkay ,S., (1993), “In situ Esterification of Rice Bran Oil with Methanol and Ethanol”, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 70, hal. 145-147.
- Putrawan ,I.D.G.A., Shobih, Soerawidjaja ,T.H., (2006),” Stabilisasi Dedak Padi sebagai Sumber Minyak Pangan”, Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia, Palembang.
- Smith ,R., (2005),” *Chemical Process Design and Integration*”, John Wiley & Sons, New York.
- SBP Board of Consultant and Engineers, (1998),”*SBP Handbook of Oil Seeds, Oils, Fats and Derivatives*”, Everest Press, Okhla,New Delhi.
- Szybist ,J.P., Taylor ,J.D., Boehman ,A.L., Mc Cormick ,R.L., (2005),” Evaluation of Formulation Strategies to Eliminate the Biodiesel No_x Effect”, *Fuel Processing Technology* ,86, hal. 1109-1126.